

**Bibliographic
data**

Description

Claims

Mosaics

Original
document

INPADOC
legal status

Publication number:	JP1140871
Publication date:	1989-06-02
Inventor:	KUMADA JUNJI; KURITA TAISHIROU; TANAKA YUTAKA
Applicant:	JAPAN BROADCASTING CORP
Classification:	
- international:	H04N7/12; H04N7/00; H04N7/01; H04N7/015; H04N7/12; H04N7/00; H04N7/01; H04N7/015; (IPC1-7): H04N7/00; H04N7/01; H04N7/12
- European:	
Application number:	JP19870297789 19871127
Priority number(s):	JP19870297789 19871127

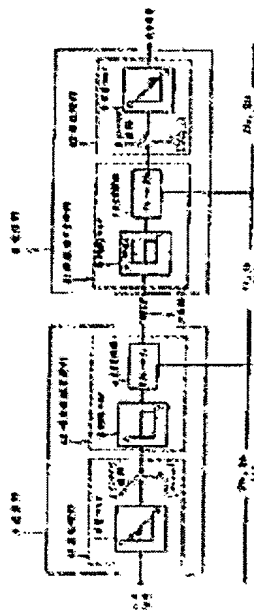
[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP1140871

PURPOSE: To transmit both a dynamic picture and a still picture at high vertical resolution by looping back the high frequency component of vertical spatial frequency to the high frequency component of horizontal spatial frequency, and performing scan conversion by giving the band limitation of only a vertical direction to the looped back signal. **CONSTITUTION:** A transmitting part A consists of a pre-processing part A1 and a sequential skip converting part A2, and a receiving part B consists of a skip sequential converting part B1 and an after-processing part B2. The pre-processing part A1 consists of a preamplifier 1 and a sampling circuit 2 to sample the output of said preamplifier 1 by a line offset carrier, and the sequential skip converting part A2 consists of a limiting filter 3 to limit the output of the sampling circuit 2 into the vertical direction, and a scan converter 4. The skip sequential converting part B1 of the receiving part B consists of an interpolating filter 6 and the scan



converter 7, and the after-processing part B2 consists of the sampling circuit 8 and a post filter 9.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40871

(43) 公開日 平成11年 (1999) 2月12日

(51) Int. Cl. ⁶

H01L 51/10

31/08

識別記号

F I

H01L 31/08

T

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願平9-195548

(22) 出願日 平成9年 (1997) 7月22日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【構成】 波長変換層を光電変換層上に積層した光電変換素子であって、該波長変換層が0.0001~5体積%のランタノイド陽イオンを含有し、該陽イオンの粒子中心間距離が7Å以上であることを特徴とする光電変換素子。

【効果】 本発明の光電変換素子は、互いに凝集することなく分散した該ランタノイド陽イオンを含有する波長変換層を有する。そして、該陽イオンの蛍光能により特に紫外光のエネルギーを利用できるため、著しく増強された光電変換能を示し、例えば、太陽電池、電子写真感光体等の形態で使用され、その実用価値は極めて大である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長変換層を光電変換層上に積層した光電変換素子であって、該波長変換層が0.0001~5体積%のランタノイド陽イオンを含有し、該陽イオンの粒子中心間距離が7Å以上であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 波長変換層が無機ガラスをマトリックスとする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 波長変換層が超分岐高分子を配位子とするランタノイド陽イオン錯体を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記超分岐高分子が、芳香族環を有する繰返し単位から構成されていることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 配位子が錯形成官能基と超分岐高分子を有し、錯形成官能基と超分岐高分子のフォーカルポイントとが0以上10以下の直列原子を介して結合していることを特徴とする請求項3又は4に記載の光電変換素子。

【請求項6】 ランタノイド陽イオンが、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} からなる群より選ばれるものである請求項1乃至5に記載の光電変換素子。

【請求項7】 ランタノイド陽イオンが Tb^{3+} 又は Eu^{3+} であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項8】 超分岐高分子がポリ（ベンジルエーテル）構造を有する請求項3乃至7に記載の光電変換素子。

【請求項9】 前記超分岐高分子がデンドリマーである請求項3乃至8に記載の光電変換素子。

【請求項10】 請求項1乃至9に記載の光電変換素子を用いた太陽電池。

【請求項11】 請求項1乃至9に記載の光電変換素子を用いた電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、波長変換層を光電変換層上に積層した光電変換素子に関するものであり、該波長変換層が特定の分散状態の非凝集ランタノイド陽イオンを含有してなるものである。本発明の光電変換素子は、互いに凝集することなく分散した該ランタノイド陽イオンの蛍光を利用することにより著しく増強された光電変換能を示し、例えば、太陽電池、電子写真感光体等の形態で使用される。

【0002】

【従来の技術】ランタノイド陽イオンには、紫外から赤外まで幅広い波長領域の蛍光を発するものがあり、かかる蛍光は配位子場等の外界の影響を受けにくいf軌道電子の遷移に基づくため、発光帯の波長幅が有機蛍光体等

に比べ非常に狭いことが特徴である。例えば、テルビウムやユウロピウムの3価陽イオンは、紫外光による励起により可視光の蛍光を発生する。こうした現象は波長変換機能とも捉えることができる。

【0003】例えば、太陽光線のような幅広い波長領域に渡るスペクトルを持つ光の特定の波長領域での光電変換能を利用する光電変換素子において、使用される波長領域以外の光のエネルギーは通常有効に利用されない。従って、何らかの波長変換機能を光電変換素子に付与し、有効に利用されない光を有効波長領域の光に変換すれば、光電変換素子の能力の向上が見込まれる。かかる考え方の有効性は、例えば、日本化学会第72春季年会講演予稿集、1299頁（1997年3月、井上ら）に示されている。即ち、テトラエトキシシラン等をガラス原料とするいわゆるソルゲル法の反応溶液にテルビウムの3価陽イオン錯体を添加し、次いでこれをアモルファスシリコン太陽電池上に塗布して無機ガラス波長変換層を設け、ここに太陽光線に準ずる光を照射する実験において、従来有効に利用されなかった紫外光が該陽イオンにより可視領域に波長変換されて有効利用されることが報告されている。

【0004】一方、ランタノイド陽イオンの蛍光強度は、一般に該陽イオンの凝集構造に起因する消光現象により大きく低下することが知られている。こうした消光現象は、特に無機ガラスのような該陽イオンの塩、酸化物、あるいは錯体を溶解させにくいマトリックスにおいてその濃度を大きくしようとする場合に顕著となるため、例えば、光ファイバー通信技術に使用されるエルビウム添加光増幅器の増幅能を改良する場合の技術上の制約となっている（田部；稀土類、23巻、67頁（1993）、Emmanuel Desurvire; Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications, John Wiley & Sons, New York (1994)等参照）。前記したテルビウムの3価陽イオン錯体を添加した無機ガラス層を波長変換層とする技術においても、波長変換層中の該陽イオン錯体の凝集構造を制御しているわけではなく、同様の理由で未だ満足すべき結果を与えてはいない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述したランタノイド陽イオンの波長変換能の利用に当たり、波長変換層中の該陽イオンの分散構造の制御やその配位子の選択により該陽イオンの蛍光能を飛躍的に高め、かかる改良された波長変換層を有する、従来にない高性能の光電変換素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために、特に金属陽イオン錯体について鋭意系統的な検討を行った結果、超分岐高分子構造を有する配

位子が、その空間排除効果（空間を占有する効果）により錯体中心の金属陽イオンどうしを互いに凝集し難くする効果を示すことを見だし、一例としてこれをいわゆるゾル-ゲル法による無機ガラス製造反応に共存させ、次いで濃縮・焼成工程を経ることで、金属元素が非凝集かつ高濃度で無機ガラスマトリックス中に分散した無機ガラスが得られ、かかるガラスが波長変換層材料として本発明の課題の解決に有用であることを見いだした。更に、波長変換層が、繰り返し単位に芳香族環を有する超分岐高分子を配位子とするランタノイド陽イオン錯体を構成成分とする場合には、上記の空間排除効果の他に、該超分岐高分子が吸収した光のエネルギーが極めて有効に錯体中心の陽イオンに伝達されこれを励起し、該陽イオンが強い蛍光を発するため、極めて有効な光電変換素子を与えることを見だし本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の要旨は、波長変換層を光電変換層上に積層した光電変換素子であって、該波長変換層が0.0001～5体積%のランタノイド陽イオンを含有し、該陽イオンの粒子中心間距離が7Å以上であることを特徴とする光電変換素子にある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】

（光電変換素子）本発明における光電変換素子は、電磁波（以下、「光」と称することがある。）のエネルギーを電気エネルギーに変換する素子を意味し、ここで、用いられる光の波長、エネルギー変換の機構、及びエネルギー変換過程が必要とする環境条件（温度、雰囲気等）に特に制限はない。

【0009】本発明の光電変換素子は、波長変換層と光電変換層とを必須構成要素とし、前者は後者の光入射側（以下上面と称し、同様に反対側の面を下面と称することがある。）に積層されている。本発明の目的を著しく阻害しない限りにおいて、前者の上面側、両者の間、あるいは後者の下面側に、保護層、補強層、ガスバリアー層、接着層、特定の波長領域の光を遮断するフィルター層等の任意の層を必要に応じて設けても良い。

【0010】本発明の光電変換素子の構成要素である光電変換層とは、上記のエネルギー変換過程を起こす層であり、具体的には太陽電池に用いられるアモルファスシリコン、電子写真感光体の電荷発生層等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、光電変換層がアモルファスシリコンのような可視光感受性を有する場合、後述するランタノイド陽イオンの可視領域の蛍光を有効に利用することができる。

【0011】本発明の光電変換素子の構成要素である波長変換層とは、入射光の波長を光電変換層でのエネルギー変換過程に利用しうる波長領域に変換する層である。従って、該波長変換層は、入射光に元来含まれる該エネルギー変換過程に利用しうる波長領域の光を良く透過さ

せることが望ましい。該波長変換層の厚さに特に制限はないが、波長変換層における光透過性とその波長変換効果の点から通常10Å～5mm、好ましくは15Å～1mm、より好ましくは20Å～0.1mm、更に好ましくは25Å～0.05mm、最も好ましくは30Å～0.01mmである。光電変換層の厚さ、及び変換した電気的出力の取り出し方は任意である。本発明の光電変換素子は、必要に応じて複数種の波長変換層、あるいは複数種の光電変換層を組み合わせてもよい。

【0012】（ランタノイド陽イオン）本発明の光電変換素子の波長変換層は、0.0001～5体積%のランタノイド陽イオンを含有する。ここで言うランタノイド陽イオンの具体例としては、La³⁺、La³⁺、Ce³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Pr³⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Nd³⁺、Nd³⁺、Pm³⁺、Pm³⁺、Sm³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Tb³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Dy³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺、Lu³⁺等が挙げられ、これらのうち、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺等の3価ランタノイド陽イオンは、可視～近赤外領域、長い寿命、狭い波長幅等の特徴を持つ蛍光を発する点で本発明に特に有用であり、中でもEu³⁺とTb³⁺は可視光領域の強い蛍光を有するので特に有用である。該陽イオンの波長変換層中での好ましい存在量については、配位子等該陽イオン周囲の環境により変化するが、一般に0.0001体積%に満たないと波長変換効果が十分得られず、逆に5体積%を超えると該陽イオンどうしの平均距離が近くなりすぎたり凝集が起こる場合がありいずれも好ましくない。従って、この量は0.0001～5体積%、好ましくは0.0005～4体積%、更に好ましくは0.001～3体積%、最も好ましくは0.005～2体積%である。尚、該体積%の値は、与えられた試料の元素分析とマトリックス物質の比重より得られる分析値である重量%、あるいはモル%、及び既知の該陽イオン半径の値を用い、該陽イオンが球であると仮定した計算により算出される。

【0013】本発明の効果を顕著なものとするためには、該波長変換層におけるランタノイド陽イオンにおいて、陽イオン粒子中心間距離が7Å以上である非凝集状態にあることが必要である。これは例えば透過型電子顕微鏡で観察される該中心間距離が7Å未満の場合には、かかる陽イオンどうしのエネルギー授受に起因すると考えられる蛍光強度の低下（消光）が顕著となり、本発明の効果が著しく損なわれる場合がある。これは、ランタノイド陽イオンの蛍光の消光は該陽イオン間距離の6乗に反比例するモデル（例えば、Okamoto, Y.; et al.; *Macromolecules*, 14巻, 17頁（1981）、及びここに引用の文献を参照）で説明されていることとも符合すると考えられる。

なお、ランタノイド陽イオンの中心間距離の測定は、例えば透過型電子顕微鏡 (TEM、STEM等) により行なう。かかる測定において、深さ方向に投影される粒子の重なり合いのため実際の該中心間距離よりも小さく測定される場合があるので、正確な測定のためには同一視野で測定角度を変えてもよい。

【0014】(波長変換層のマトリックス物質) 本発明の波長変換層において、ランタノイド陽イオンを分散支持するマトリックス物質には、必要な光透過性を有する限りにおいて特に制限はないが、好ましい例として無機ガラス、所望の波長範囲の光に対して透明な非晶性有機高分子 (例えばポリスチレン樹脂、ビスフェノールAポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、非晶性ポリオレフィン樹脂等、あるいは該陽イオンの配位子である超分岐高分子自体) 等が挙げられる。なお、ここで言う無機ガラスとは、実質的に水素原子及び炭素原子を含有しない非晶性物質であればよく、この限りにおいて任意のものをを用いることができる。また、非晶性とは、高分子を構成するモノマー単位を除く、特定の繰返し単位構造を有さない連続構造を示す。

【0015】(無機ガラス) 本発明において無機ガラスの組成単位の例としては、単体としては不安定な組成も含めると、酸化リチウム (Li_2O)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O)、酸化ルビジウム (Rb_2O)、酸化セシウム (Cs_2O) 等のアルカリ金属酸化物、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化リン (P_2O_5)、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化カドミウム (CdO)、酸化テルル (TeO_2)、酸化バリウム (BaO)、酸化タングステン (WO_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化鉛 (PbO)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) 等の2価ないし6価元素の酸化物、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ルビジウム (RbF)、フッ化セシウム (CsF) 等のアルカリ金属フッ化物、フッ化ベリリウム (BeF_2)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化スカンジウム (ScF_3)、フッ化マンガン (MnF_2)、フッ化鉄 (FeF_2 、 FeF_3)、フッ化コバルト (CoF_2)、フッ化ニッケル (NiF_2)、フッ化亜鉛 (ZnF_2)、フッ化ガリウム (GaF_3)、フッ化ストロンチウム (SrF_2)、フッ化イットリウム (YF_3)、フッ化ジルコニウム (ZrF_4)、フッ化カドミウム (CdF_2)、フッ化インジウム (InF_3)、フッ化バリウム (BaF_2)、フッ化ランタン (LaF_3)、フッ化ネオジム (NdF_3)、フッ化イッテルビウム

(YbF_3)、フッ化鉛 (PbF_2)、フッ化トリウム (ThF_4) 等の2価ないし4価元素のフッ化物、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge) 等の4B族元素、リン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb) 等の5B族元素、硫黄 (S)、セレン (Se)、テルル (Te) 等の6B族元素等が挙げられる。

【0016】これらの任意の組み合わせの混合物により非常に幅広い無機ガラス系が知られているが、本発明に用いることのできる、即ち光学用途に用いられる代表的無機ガラス組成系としては、例えば、MacFarlane, D. R.; *Ceramics International*, 22巻, 535頁 (1996) に記載されているように、 SiO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 、 BaO 、 ZnO 、 TeO_2 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 TeO_2 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 BaO 、 PbO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 BaO 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 BaO 、 ZnO 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 Al_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 TiO_2 、 BaO 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 BaO 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CdO 、 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 、 $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{O}$ 等の酸化物ガラス系、 ZrF_4 、 BaF_2 、 ZrF_4 、 ThF_4 、 ZrF_4 、 BaF_2 、 NaF 、 ZrF_4 、 BaF_2 、 ThF_4 、 ZrF_4 、 BaF_2 、 LaF_3 、 ZrF_4 、 BaF_2 、 MF_3 、 AlF_3 (但しここで MF_3 は LiF 、 NaF 、 CaF_2 、 YF_3 、 GaF_3 、 LaF_3 、 NdF_3 、 ThF_4 等を表す)、 ZrF_4 、 BaF_2 、 LaF_3 、 AlF_3 、 NaF (通称 ZBLAN) 等のフッ化ジルコニウムガラス系、 AlF_3 、 PbF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 、 AlF_3 、 BaF_2 、 YF_3 、 ThF_4 、 AlF_3 、 YF_3 、 BaF_2 、 CaF_2 、 AlF_3 、 CdF_2 、 LiF 、 PbF_2 等のフッ化アルミニウムガラス系、 PbF_2 、 MF_2 、 XF_3 、 AF 、 MF_2 、 XF_3 (但しここで A はアルカリ金属、M と X は独立に鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属をそれぞれ表す)、 InF_3 、 BaF_2 、 YF_3 等のトリフルオライドガラス系、 ZnF_2 、 SrF_2 、 MnF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 等をベースとした2価金属フッ化物ガラス系、 As-S 、 Ge-S 、 Ge-P-S 、 As-Se 、 As-Ge-Se 、 Ge-Se 、 Ge-As-Se 、 La-Ga-Ge-S 、 Ge-Sb-Se 、 Ge-Se-Te 、 As-Ge-Se-Te 、 As-Se-Te 等のカルコゲナイドガラス系、 TeCl_4 、 TeBr_4 、 TeI_4 等のカルコハライドガラス系、窒化ホウ素ガラス等が挙げられる。

【0017】(ランタノイド陽イオンを含む無機ガラス

の製造方法) 本発明の光電変換素子における波長変換層のマトリックス物質として無機ガラスを用いる場合、かかる波長変換層の製造方法に特に制限はないが、好ましい製造方法として、いわゆるゾルーゲル法による無機ガラスの製造反応に超分岐高分子を配位子とする該陽イオン錯体を添加する方法が挙げられる。即ち、主として①かかる錯体を無機ガラス原料溶液に混合する工程、②該無機ガラス原料の加水分解縮合反応工程、③溶媒除去及び塗布工程、及び、④焼成工程の4工程を含む方法である。なお、上記の超分岐分子なる用語については、後に詳述する。

【0018】上記の第1工程は、該錯体とゾルーゲル法における無機ガラス原料との混合工程である。該無機ガラス原料は、加水分解反応と縮合反応により酸素原子や窒素原子を介した前記の各種無機ガラス構造を生成する化合物である。具体的には一般式(1)で示される金属アルコキシド、一般式(2)で示される金属ハロゲン化合物等が代表例として挙げられる。

【0019】

【化1】 $M(OR)_n \cdot Z$ (1)

$MX_n \cdot Z$ (2)

【0020】(但し、上記一般式で、Mは金属原子を表し、Rは1種又はそれ以上のアルキル基又はアリール基を表し、Oは酸素原子を表し、Zは水素原子、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基のいずれかを独立に表し、Xはハロゲン原子を表し、 $m+n$ は金属原子Mの原子価数を表し、 m 及び n は整数で m は0にはならない。)

【0021】一般式(1)で示される化合物を示すと、例えば珪素化合物としてテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン(通称TEOS)、テトラ- n -プロピルオキシシラン、テトライソプロピルオキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロピルオキシシラン、エチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、フェニルトリエトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、4-クロロフェニルトリエトキシシラン、4-シアノフェニルトリエトキシシラン、4-アミノフェニルトリエトキシシラン、4-ニトロフェニルトリエトキシシラン、4-メチルフェニルトリエトキシシラン、4-ヒドロキシフェニルトリエトキシシラン等のモノアリールトリアルコキシシラン類、フェノキシトリエトキシシラン、ナフチルオキシトリエトキシシラン、4-クロロフェニルオキシトリエトキシシラン、4-シアノフェニルオキシトリエトキシシラン、4-アミノフェニルオキシトリエトキシシラン、4-ニトロフェニルオキシトリエトキシシラン、4-メチルフェニルオキシトリエトキシシラン、4-ヒドロキシフェニルオキシトリエトキシシラン

等のモノアリールオキシトリアルコキシシラン類、モノヒドロキシトリメトキシシラン、モノヒドロキシトリエトキシシラン、モノヒドロキシトリ- n -プロピルオキシシラン等のモノヒドロキシトリアルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ- n -プロピルオキシシラン、メチル(エチル)ジエトキシシラン、メチル(シクロヘキシル)ジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン類、メチル(フェニル)ジエトキシシラン等のモノアルキルモノアリールジアルコキシシラン類、ジフェニルジエトキシシラン等のジアリールジアルコキシシラン類、ジフェノキシジエトキシシラン等のジアリールオキシジアルコキシシラン類、メチル(フェノキシ)ジエトキシシラン等のモノアルキルモノアリールオキシジアルコキシシラン類、フェニル(フェノキシ)ジエトキシシラン等のモノアリールモノアリールオキシジアルコキシシラン類、ジヒドロキシジメトキシシラン、ジヒドロキシジエトキシシラン、ジヒドロキシジ- n -プロピルオキシシラン等のジヒドロキシジアルコキシシラン類、メチル(ヒドロキシ)ジメトキシシラン等のモノアルキルモノヒドロキシジアルコキシシラン類、フェニル(ヒドロキシ)ジメトキシシラン等のモノアリールモノヒドロキシジアルコキシシラン類、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル- n -プロピルオキシシラン、ジメチル(エチル)エトキシシラン、ジメチル(シクロヘキシル)エトキシシラン等のトリアルキルモノアルコキシシラン類、ジメチル(フェニル)エトキシシラン等のジアルキルモノアリールモノアルコキシシラン類、メチル(ジフェニル)エトキシシラン等のモノアルキルジアリールモノアルコキシシラン類、トリフェノキシエトキシシラン等のトリアリールオキシモノアルコキシシラン類、メチル(ジフェノキシ)エトキシシラン等のモノアルキルジアリールオキシモノアルコキシシラン類、フェニル(ジフェノキシ)エトキシシラン等のモノアリールジアリールオキシモノアルコキシシラン類、ジメチル(フェノキシ)エトキシシラン等のジアルキルモノアリールオキシモノアルコキシシラン類、ジフェニル(フェノキシ)エトキシシラン等のジアリールモノアリールオキシモノアルコキシシラン類、メチル(フェニル)(フェノキシ)エトキシシラン等のモノアルキルモノアリールモノアリールオキシモノアルコキシシラン類、トリヒドロキシメトキシシラン、トリヒドロキシエトキシシラン、トリヒドロキシ- n -プロピルオキシシラン等のトリヒドロキシモノアルコキシシラン類、及びテトラメトキシシランの2~5量体等の上記化合物のオリゴマー等が挙げられる。

【0022】一般式(2)で示される化合物の具体例を珪素化合物として例示すると、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、テトラヨードシラン、トリクロロプロモシラン、ジクロロジプロモシラン等のテトラハロゲ

ノシラン類、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロプロモシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン等のモノアルキルトリハロゲンシラン類、フェニルトリクロロシラン、ナフチルトリクロロシラン、4-クロロフェニルトリクロロシラン、フェニルジクロロプロモシラン等のモノアリールトリハロゲンシラン類、フェノキシトリクロロシラン、フェノキシジクロロプロモシラン等のモノアリーロキシトリハロゲンシラン類、メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン等のモノアルコキシトリハロゲンシラン類、ジメチルジクロロシラン、メチル（エチル）ジクロロシラン、メチル（シクロヘキシル）ジクロロシラン等のジアルキルジハロゲンシラン類、メチル（フェニル）ジクロロシラン等のモノアルキルモノアリールジハロゲンシラン類、ジフェニルジクロロシラン等のジアリールジハロゲンシラン類、ジフェノキシジクロロシラン等のジアリールオキシジハロゲンシラン類、メチル（フェノキシ）ジクロロシラン等のモノアルキルモノアリーロキシジハロゲンシラン類、フェニル（フェノキシ）ジクロロシラン等のモノアリーロキシジハロゲンシラン類、ジエトキシジクロロシラン等のジアルコキシジハロゲンシラン類、メチル（エトキシ）ジクロロシラン等のモノアルキルモノアルコキシジクロロシラン類、フェニル（エトキシ）ジクロロシラン等のモノアリーロキシジクロロシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチル（エチル）クロロシラン、ジメチル（シクロヘキシル）クロロシラン等のトリアルキルモノハロゲンシラン類、ジメチル（フェニル）クロロシラン等のジアルキルモノアリーロキシモノハロゲンシラン類、メチル（ジフェニル）クロロシラン等のモノアルキルジアリールモノハロゲンシラン類、トリフェノキシクロロシラン等のトリアリールオキシモノハロゲンシラン類、メチル（ジフェノキシ）クロロシラン等のモノアルキルジアリールオキシモノハロゲンシラン類、フェニル（ジフェノキシ）クロロシラン等のモノアリーロキシモノハロゲンシラン類、ジメチル（フェノキシ）クロロシラン等のジアルキルモノアリーロキシモノハロゲンシラン類、ジフェニル（フェノキシ）クロロシラン等のジアリールモノアリーロキシモノハロゲンシラン類、メチル（フェニル）（フェノキシ）クロロシラン等のモノアルキルモノアリーロキシモノハロゲンシラン類、トリエトキシクロロシラン等のトリエトキシモノハロゲンシラン類、及びテトラクロロシランの2～5量体等の上記化合物のオリゴマー等が挙げられる。

【0023】更に、一般式（1）又は一般式（2）で表される無機ガラス原料として、ジエトキシベリリウム、ジクロロベリリウム、トリエトキシホウ素、トリクロロホウ素、ジエトキシマグネシウム、ジクロロマグネシウム、トリエトキシアルミニウム、トリクロロアルミニウム、トリエトキシリン、トリクロロリン、ペンタエトキ

シリル、ペンタクロロリン、ジエトキシカルシウム、ジクロロカルシウム、トリエトキスカンジウム、トリクロロスカンジウム、テトラエトキシチタン、テトラクロロチタン、ジエトキシマンガン、ジクロロマンガン、ジエトキシ鉄、ジクロロ鉄、トリエトキシ鉄、トリクロロ鉄、ジエトキシコバルト、ジクロロコバルト、ジエトキシニッケル、ジクロロニッケル、ジエトキシ亜鉛、ジクロロ亜鉛、トリエトキシガリウム、トリクロロガリウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラクロロゲルマニウム、ジエトキシストロンチウム、ジクロロストロンチウム、トリエトキシイットリウム、トリクロロイットリウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、ジエトキシカドミウム、ジクロロカドミウム、トリエトキシインジウム、トリクロロインジウム、テトラエトキシテルル、テトラクロロテルル、ジエトキシバリウム、ジクロロバリウム、トリエトキシランタン、トリクロロランタン、トリエトキシネオジム、トリクロロネオジム、トリエトキシイッテルビウム、トリクロロイッテルビウム、ヘキサエトキシタングステン、ヘキサクロロタングステン、ペンタエトキシタンタル、ペンタクロロタンタル、ジエトキシ鉛、ジクロロ鉛、トリエトキシビスマス、トリクロロビスマス、テトラエトキシトリウム、テトラクロロトリウム等の、珪素以外の元素のアルコキシド類及びハロゲン化合物類を同様に例示できる。また、ヘキサメチルジシラザン等の窒素原子含有化合物も使用できる。

【0024】これら例示された無機ガラス原料の中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、トリエトキシアルミニウム等のトリアルコキシアルミニウム類、テトラエトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類、テトラクロロシラン等のテトラハロゲンシラン類、トリクロロアルミニウム等のトリハロゲンアルミニウム類、テトラクロロチタン等のテトラハロゲンチタン類等が好適に使用され、更に好適にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、トリエトキシアルミニウム等のトリアルコキシアルミニウム類、テトラクロロシラン等のテトラハロゲンシラン類が、最も好適にはテトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類が使用される。なお、これら例示された無機ガラス原料のうち任意の複数のものを任意の組成で併用してもよい。

【0025】上記の無機ガラス原料は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等の水溶性溶剤の含水溶液中に溶解され、ここに上記の超分岐分子構造を有する配位子を使用した錯体を混合する。かかる錯体については後述する。これらの水溶性溶剤は後の工程で除去するので、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピ

ルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等の比較的沸点の低いものが好適であり、原料溶解性の点でメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類が更に好ましく、最も好ましいのはエタノールである。

【0026】前述の、ゾルーゲル法を利用した製造方法での第2工程は、該無機ガラス原料の加水分解縮合反応工程であり、通常、酸触媒（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酸性イオン交換樹脂、各種ルイス酸等）又は塩基触媒（例えば、アンモニア、1級アミン類、2級アミン類、3級アミン類、ピリジン等の含窒素芳香族化合物、塩基性イオン交換樹脂、水酸化ナトリウム等の水酸化物、炭酸カリウム等の炭酸塩、酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩、塩基性イオン交換樹脂、各種ルイス塩基等）存在下で加水分解及び縮合反応を進行させて行う。水の含有量、反応温度、及び反応時間等は、使用する原料に応じて適宜選択すればよく、特に制限はない。

【0027】第3工程は溶媒除去及び塗布工程である。かかる溶媒除去及び塗布は、上記の加水分解及び縮合反応の進行度によらず任意の段階で行って構わない。これは、所望の厚さの波長変換層を成形するのに最適の溶媒除去のタイミングを、該溶液の粘度や濃度、溶剤の沸点等に応じて適宜選択するためである。また該溶媒除去工程においては、温度、圧力、時間及び濃縮度を適宜選択して行うことができる。

【0028】第4工程は焼成工程である。この工程は、前の濃縮工程で得た残渣中の有機成分（例えば溶剤、錯体中の配位子、無機ガラス原料中の有機成分等）を焼失せしめることを目的とする。通常、最終生成物の組成物の透明性、均質性、化学的安定性等の理由で、該組成物中の炭素含量をゼロとするのが理想的であるが、最終用途の要求する透明性、均質性、化学的安定性等の性質を満たす限りにおいて該焼成工程の条件（温度、時間、圧力、成型品の形態や厚み等）を制御して該炭素含量を制御しても構わない。また、過酷な焼成条件下では、非凝集原子又は非凝集のランタノイド陽イオンの状態で無機ガラスマトリックスに分散した金属元素が該マトリックスの流動等により再凝集して本発明の効果を得られない場合があるので、通常焼成温度は1500℃以下、焼成時間は48時間以内とし、好ましくは1200℃以下、焼成時間は36時間以内、より好ましくは1000℃以下、焼成時間は24時間以内、最も好ましくは900℃以下、焼成時間は24時間以内である。

【0029】（波長変換層を有機物で構成する方法）本発明の光電変換素子の構成要素である波長変換層は、上記の無機ガラスマトリックスを必ずしも使用する必要はなく、有機物マトリックスで構成されていても良い。例えば、マトリックス物質として前記の非晶性有機高分子を使用し、超分岐高分子を配位子とするランタノイド陽

イオン錯体を混合して非晶性有機高分子とする方法、あるいは該ランタノイド陽イオン錯体のみを構成成分とする方法等が可能である。

【0030】該錯体の非晶性有機高分子への混合方法は任意であり、例えば溶液混合、熔融混合等の公知の方法が使用可能である。また、かかる非晶性有機高分子、あるいは該錯体自身を波長変換層に成形する方法についても任意であり、Tダイ押出製膜やインフレーション製膜等の溶融法、溶液キャスト法等、公知の製膜方法が使用できる。

【0031】（超分岐高分子を配位子とするランタノイド陽イオン錯体）本発明の光電変換素子における波長変換層のランタノイド陽イオンは、上記の波長変換層の製造方法例のように、通常、超分岐高分子を配位子とする錯体として扱われる。かかる錯体において、ランタノイド陽イオンと該配位子の両成分は、通常クーロン力又は配位結合により構成される。

【0032】特に前述のゾルーゲル法を応用した無機ガラスの製造方法を採用する場合には、該錯体は水又はアルコール類への溶解性、あるいはかかる溶媒中で沈殿性の凝集を起こさない親水性を有するのが望ましい。これは、ゾルーゲル法の反応が通常かかる溶媒中で行われるので、生成する無機ガラスにおけるランタノイド陽イオンの分散性を良好とするためである。かかる溶解性又は親水性の付与手段については後述する。

【0033】また、該錯体の蛍光能を高めるのに、芳香族環を含有する超分岐高分子を配位子とするのが極めて有効である場合が多く、これについても後述する。該錯体中の配位子のうち超分岐高分子構造を有する配位子が最低1つ含まれるのが望ましいが、波長変換層中のランタノイド陽イオンの非凝集性を損なわない限りにおいて任意の配位子を併用しても構わない。

【0034】（超分岐高分子）上記の超分岐（Hyperbranch）なる用語は、換言すれば樹枝状分岐のことであり、具体的には、Hawker, C. J. et al; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990年, 1010頁、Tomalia, D. A. et al; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29巻, 138頁（1990）、Hawker, C. J. et al; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁（1990）、Frechet, J. M. J.; Science, 263巻, 1710頁（1994）、あるいは柿本雅明; 化学, 50巻, 608頁（1995）等の文献に詳述されているデンドリマーに代表される概念であるが、本発明においては分子量に制限はない。本発明における超分岐なる構造をより厳密に定義すれば、分岐の開始点（以下、フォーカルポイント[Focal point]と称することがある。）が特定でき、該フォーカルポイントから分子末端に向かって分子鎖をたどった場合にフォ

一カルポイント以外の分岐点を最低1つ通過する分子末端が最低1つ存在する分子構造である。また、本発明におけるフォーカルポイントとは、錯体中の配位子の任意の分子末端から分子鎖を逆行して最も近い錯形成官能基に至る最短経路中の最後の分岐点を意味する。

【0035】(超分岐高分子の分子量と分子量分布) 前記超分岐高分子の分子量は任意だが、300以上50000以下の分子量を有するのがランタノイド陽イオンを遮蔽する空間排除効果の点で好ましい。該分子量の範囲が300に満たないと該空間排除効果が低下することがあり、逆に50000を超えると錯体が大きくなりすぎ該陽イオンの添加量に制約が生ずる場合がある。従って該分子量の範囲は、好ましくは300以上40000以下、より好ましくは400以上30000以下、更に好ましくは450以上20000以下、最も好ましくは500以上10000以下である。また、かかる超分岐高分子の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法で測定される数平均分子量 $Mn_{(ref)}$ と重量平均分子量 $Mw_{(ref)}$ とが $1.0 \leq Mw_{(ref)} / Mn_{(ref)} \leq 1.5$ なる関係を満たすことが望ましい。上記の $Mw_{(ref)} / Mn_{(ref)}$ の値が1.5を超えると、錯体の空間的広がりやばらつきが大きくなりすぎ、空間排除効果が損なわれる場合がある。従って、 $Mw_{(ref)} / Mn_{(ref)}$ の値は小さければ小さいほど望ましいと言えるが、より好ましくは1.0以上1.2以下、更に好ましくは1.0以上1.1以下、最も好ましくは1.0以上1.05以下である。超分岐高分子として前記デンドリマーを使用すると、理論的にはその分子量分布を $Mw_{(ref)} / Mn_{(ref)}$ の値で1.0とすることが可能であるので非常に好適である。

【0036】(超分岐高分子の分岐度) 上記の超分岐高分子は、可能な限り高度の分岐を有することが望ましい。これは、同一モノマー(繰返し単位)構造で同一の分子量を有する分子を考えた場合、分岐点数が多ければ多いほど、空間排除効果の高い立体配座をとり易いためと考えられる。言い換えれば、分岐のない線状高分子に近づくにつれて、空間排除効果の高い糸球状に凝集した立体配座から高分子鎖が伸びきった同効果の低い立体配座まで変化しうようになり、結果として空間排除効果の低い状態をとる確率が高くなるということである。

【0037】高分子の分岐度を定量する手段としては、例えば希薄溶液中での極限粘度と絶対分子量との関係の測定、或いは核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおける分岐単位構造と非分岐単位構造のそれぞれに帰属されるシグナルの積分値を利用する方法等が挙げられる。本発明において超分岐高分子の分子量が2000程度を超える場合の好ましい分岐度の条件として、例えば、マスペクトル法又は光散乱法で測定される重量平均分子量 Mw とGPC法で測定される重量平均分子量 $Mw_{(ref)}$ とが、 $Mw / Mw_{(ref)} > 1$ なる関係を満たすことが挙げ

られる。

【0038】 Mw が $Mw_{(ref)}$ よりも大きくなる例は、Hawker, C. J. et al.; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁(1990)やUhrich, K. E. et al.; Macromolecules, 25巻, 4583頁(1992)等に報告されており、これは、マスペクトル法又は光散乱法で測定されるような絶対分子量(即ち、 Mw)が同一でも、分岐度が高まるにつれて、良溶媒中で観測される高分子鎖の空間的広がり(即ち、 $Mw_{(ref)}$)は小さくなってゆくものと定性的には解釈される。なお、上記のマスペクトルの手法には分子ピークを与える限りにおいて制限はなく、例えば分子量1000以上程度の比較的高分子量の分子や不安定な分子に対して好適に用いられるMatrix assisted laser desorption ionization(MALDI)マスペクトルやElectrosprayマスペクトル等の新しい手法の適用が好ましい場合もある。また、本発明の記述における全てのGPC測定は、超分岐高分子の良溶媒中で行われる必要がある。 $Mw / Mw_{(ref)}$ の値は、上記分子量の範囲においては通常高々3程度となるが、特に制限はない。

【0039】(超分岐高分子の化学構造) 配位子に、水又はアルコール類への溶解性、あるいはかかる溶媒中で沈殿性の凝集を起こさない親水性を付与するのが望ましい場合には、配位子の超分岐高分子の末端に活性水素原子含有官能基、又はポリアルキレンオキシド基を導入する方法が好適に用いられる。これは、かかる末端が該錯体の表面に存在するためである。上記の活性水素原子含有官能基としては、水酸基、メルカプト基、アミノ基、ヒドラジド基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、カーバメート基、尿素基、チオ酸基、ジチオ酸基等が例示できるが、水酸基、アミノ基、及び尿素基が中でも好適である。ポリアルキレンオキシド基の好適な例としては、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基、ポリブチレンオキシド基、ポリペンチレンオキシド基、ポリヘキシレンオキシド基、ポリイソプロピレンオキシド基、ポリイソブチレンオキシド基、ポリシクロペンチレンオキシド基、ポリシクロヘキシレンオキシド基等の繰返し単位の炭素数が6以下のアルキレン基を有するモノマー単位構造が挙げられ、これらのモノマー単位構造は2種以上が共重合されていても構わない。これらのうち好ましいのは、水酸基、尿素基、及びポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基、ポリブチレンオキシド基等の繰返し単位の炭素数が4以下のポリアルキレンオキシド基であり、最も好ましいのは水酸基、及びポリエチレンオキシド基である。また、カルボニル基、エステル基、ニトリル基、ニトロ基、アルデヒド基等の活性水素原子を有さない官能基も親水性賦与に有効である。親水性や水溶性を損なわない限りにお

いて、その構成成分として、上述の官能基2種以上を1分子内に有する配位子を用いても良く、また異なる種類の配位子を混合して用いても良い。

【0040】該配位子に該溶解性や親水性を付与するもう1つの有効な方法として、超分岐高分子自身に、酸素、窒素、硫黄、及びリンからなる群から任意に選ばれる元素を含有せしめる方法が挙げられる。こうして導入される親水性構造の具体例としては、シロキサン結合、シラザン結合、チタノキサン結合、アルミノキサン結合、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、カーボネート結合、フラン環等の酸素含有構造、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、2級または3級アミン構造等の非芳香族窒素含有構造、ピロール環、ピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、プリン環、イミダゾール環、イミダゾリジン環、トリアゾール環等の含窒素芳香環、スルフィド結合、ジスルフィド結合、チオカルボニル基、チオエステル結合、チオカーボネート結合、チオウレタン結合、チオ尿素結合等の非芳香族硫黄含有構造、チアゾール環、チオフエン環、チオナフテン環等の含硫黄芳香環、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、2級又は3級ホスフィン、ホスフィンオキシド等のリン含有構造等が挙げられる。このうち、シロキサン結合、シラザン結合、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合等の酸素含有構造、アミド結合、3級アミン構造等の非芳香族窒素含有構造、ピリジン環等の含窒素芳香環、スルフィド結合等の非芳香族硫黄含有構造、3級ホスフィン、ホスフィンオキシド等のリン含有構造等が好適で、中でもシロキサン結合、エーテル結合、エステル結合等の酸素含有構造、アミド結合、3級アミン構造等の非芳香族窒素含有構造が最も好適である。

【0041】繰り返し単位に芳香族環を有する超分岐高分子を配位子とするランタノイド陽イオン錯体が波長変換層に存在すると、波長変換層の性能を著しく向上させる場合がある。これは、芳香族環は通常紫外領域に強い吸収帯を有することに起因する。即ち、本発明の光電変換素子の光電変換層が紫外光エネルギーを利用し得ず可視光のみを利用できる場合には、芳香族環を有する超分岐高分子配位子が吸収する紫外光のエネルギーがランタノイド陽イオンに輸送され、該陽イオンを有効に励起し可視領域の蛍光を発生せしめる機構が想定される。かかる機構は、アンテナ効果として従来より知られている(例えばTanner, S. P. et al; J. Am. Chem. Soc., 96巻, 706頁(197

4)、Okamoto, Y. et al; Macromolecules, 14巻, 17頁(1981)、Sabbatini, N. et al; Coordination Chemistry Rev., 123巻, 201頁(1993)等参照)が、芳香族環を有する超分岐高分子の極めて強力なアンテナ効果の光電変換技術への有用性は、本発明により初めて見いだされたものである。

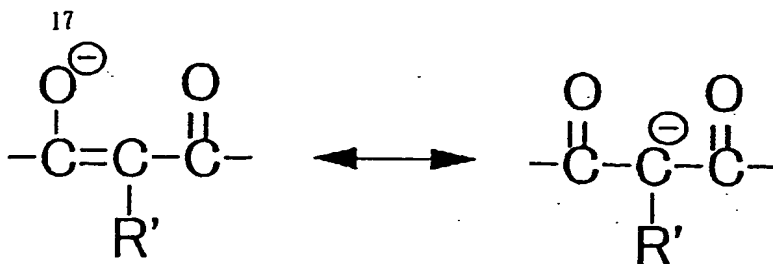
【0042】かかるアンテナ効果の点で好ましい芳香族環構造としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等の炭化水素芳香族環、フラン環等の含酸素芳香族環、ピリジン環、キノリン環、ピロール環等の含窒素芳香族環、チオフエン環等の含硫黄芳香族環が例示でき、中でもベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の炭化水素芳香族環は特に有効である。また、好ましい超分岐高分子構造の具体例としては、ポリ(ベンジルエーテル)、ポリ(フェニレンエーテル)、ポリ(ナフチレンエーテル)等の芳香族ポリエーテル構造、ポリ(ヒドロキシ安息香酸)、ポリ(ヒドロキシナフタレンカルボン酸)等の芳香族ポリエステル構造、ポリ(アミノ安息香酸)、ポリ(アミノナフタレンカルボン酸)等の芳香族ポリアミド構造、ポリフェニレンスルフィド、ポリナフチレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィド構造、ポリフェニレン、ポリフェニルアセチレン、ポリフェニレンビニレン等の共役芳香族高分子構造、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステルカーボネート、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリウレタン、芳香族ポリウレタンウレア、芳香族ポリウレア等が例示でき、中でもポリ(ベンジルエーテル)構造は合成の容易さと特に Tb^{3+} 陽イオンと組み合わせた場合の大きな蛍光能の点で優れる。

【0043】これらの中、複数種の任意の上記構造が1つの超分岐高分子中に共存していても差し支えなく、また、該錯体は、複数種の超分岐高分子配位子を含んでも差し支えない。更に、本発明の光電変換素子の波長変換層は、複数種の該錯体を含有していても構わない。

【0044】(錯形成官能基)本発明における配位子中の錯形成官能基とは、錯体中の陽イオンとクーロン力又は配位結合により相互作用を有する官能基である。かかる官能基としては、一般式3の共鳴構造式で示されるβ-ジケトネート基やカルボキシル基、スルホニ

【0045】

【化2】



【0046】(但しR'は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基のいずれかを表す)

ル基、リン酸基、亜リン酸基、次亜リン酸基、チオ酸基(−COSH)、ジチオ酸基(−CSSH)、キサントゲン酸基、硝酸基等の酸性基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基等の水酸基、ケトン基やエステル基等のカルボニル基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、ニトロ基、ニトリル基(シアノ基)、イソニトリル基等の窒素含有官能基、ピロール環、ピリジン環、チオフェン環、チアゾール環等の含窒素又は含硫黄芳香環、メルカプト基(チオール基)、ジスルフィド基、スルフィド基、イソチオシアネート基、チオカルバメート基等の硫黄含有官能基、ホスフィン基等の3価リン原子官能基、セレノール基、ジセレニド基、セレニド基等のセレン含有官能基、上記酸性基がプロトンを失って生じる陰イオン基(即ちカルボキシレート基、スルホネート基、ホスホネート基、キサンテート基等)、上記水酸基がプロトンを失って生じる陰イオン基(アルコラート基、フェノラート基等)等を例示できる。このうち、錯形成能力の点で好適なのは、β-ジケトネート基、カルボキシル基、スルホニル基、リン酸基、キサントゲン酸基等の酸性基、及びこれら酸性基がプロトンを失って生じる陰イオン基(それぞれカルボキシレート基、スルホネート基、ホスホネート基、キサンテート基)、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、ニトリル基等の窒素含有官能基、メルカプト基、ジスルフィド基、スルフィド基、チオカルバメート基等の硫黄含有官能基、フェノール性水酸基、フェノラート基等であり、中でもβ-ジケトネート基、カルボキシル基、スルホニル基等の酸性基、及びこれら酸性基がプロトンを失って生じる陰イオン基(それぞれカルボキシレート基、スルホネート基)、3級アミノ基等の窒素含有官能基、メルカプト基、ジスルフィド基、スルフィド基、チオカルバメート基等の硫黄含有官能基、フェノール性水酸基等がより好ましく、β-ジケトネート基、カルボキシレート基やスルホネート基等の酸性基がプロトンを失って生じる陰イオン基、メルカプト基等の硫黄含有官能基、3級アミノ基等の窒素含有官能基等が更に好ましく、β-ジケトネート基が最も好ましい。

【0047】上記の例示された錯形成官能基は、1つの配位子中に任意の数、任意の組み合わせで存在してもよく、一連の該官能基群が金属陽イオンの配位座を効率よ

く占める意図で配置され優れた錯体安定性を示す場合がしばしばある。但し、金属陽イオンへの配位効率の点から、1つの配位子中に存在する該官能基の数は、1以上30以下とするのが適当で、好ましくは1以上20以下、更に好ましくは1以上15以下、最も好ましくは1以上10以下である。また、隣接する該官能基は、0以上10以下の直列結合した原子で隔てられているのが望ましく、この直列結合した原子の数は、より好ましくは0以上7以下、更に好ましくは0以上5以下、最も好ましくは0以上3以下である。本発明におけるデンドリマーに使用できる優れた錯体安定性を示す一連の該官能基群の構造例としては、エチレンジアミン4酢酸(通称EDTA)、ジエチレントリアミン5酢酸(通称DTPA)、あるいは1, 4, 7, 10-トリ(アセティックアシッド)テトラアザシクロドデカン(通称DOTA)等のポリアミノカルボン酸類、ボルフィリン環、プロトボルフィリン環、エチオボルフィリン環、メソボルフィリン環等のポリフィリン類に代表されるポリ含窒素芳香環類が挙げられる。

【0048】配位子においては、錯形成官能基と超分岐高分子のフォーカルポイントとが0以上10以下の直列原子を介して結合していることが好ましい。これは、分岐開始点である該フォーカルポイントが錯体中心に配位し樹枝状の超分岐が錯体の外側に伸びる状況が、前記空間排除効果の効率、及び前記アンテナ効果による励起エネルギーのランタノイド陽イオンへの輸送効率の2点で好ましいためであると推測される。なお、ここで言う直列原子とは直鎖状構造であり、その構成元素に制限はない。該直列原子の数が10以上となると、前記の空間排除効果とアンテナ効果が低下する場合があるので、好ましくはこの数は8以下、さらに好ましくは7以下、最も好ましくは6以下である。

【0049】(ランタノイド陽イオン錯体の製造方法) 前述の錯体は、ランタノイド陽イオンと配位子中の錯形成官能基との間のクーロン力(イオン結合)又は配位結合によりなる。イオン結合の生成は陰イオンの交換反応により可能である。より具体的には、ランタノイド陽イオンの蟻酸、酢酸、シュウ酸、プロピオン酸等のカルボン酸との塩、あるいは塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンとの塩等と、配位子あるいは配位子の塩(例えばナトリウム塩、カリウム塩等)とを混合して行われる。

【0050】上記錯体において、金属陽イオンの正電荷

を中和する対陰イオンは全て超分岐高分子構造を有する配位子となっていることが望ましい。何故ならば、比較的小さな陰イオン、例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、蟻酸イオン、酢酸イオン、シュウ酸イオン等の一般的に広く用いられる陰イオンの残留は、前述の空間排除効果を低下させるためである。従って、上述の陰イオン交換反応によりかかる錯体を製造する場合、ランタノイド陽イオンと配位子の当量関係を正確に制御することが望まれる。但し、該陽イオンに対し過剰当量の配位子を作用させても生成物には所望の錯体が含まれているので本発明の効果が得られる場合もある。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【測定装置と条件等】

(1) NMR: 日本電子社製 JNM-EX270 型 FT-NMR (^1H : 270 MHz, ^{13}C : 67.8 MHz)、溶媒: CDCl_3 。

(2) FT-IR: 日本分光工業社製 FT/IR-8000 型 FT-IR、食塩結晶上にサンプルの塩化メチレン溶液のキャストフィルムを作成して測定。

【0052】(3) マススペクトル: 島津製作所製 KOMPACT MALDI III 型レーザーイオン化 TOF-MS を使用した。マトリックス物質として、3-インドールアクリル酸を用い、陽イオンを検出した。なお、測定値には陽イオン補正等は一切加えずそのまま使用した。(MALDI 測定は原理上、分子ピークに例えば Na^+ や K^+ 等のアルカリ金属陽イオンが付加した形で観測されるので、合理的な陽イオンの原子量を仮定してこれを差し引く補正を行う場合がある。例えば、Leon, J. W. et al; Polym. Bull., 35 巻, 449 頁 (1995) 参照。)

【0053】 $[\beta\text{-ジケトン基を有するフォーカルポイント構成単位の合成}]$ Newkome, G. R., et al; Macromolecules, 24 巻, 1443 頁 (1991) に記載の 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールとジクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を用いるアミド化反応に準拠して、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸の 2 つの水酸基をイソプロピリデンケタール基で保護した化合物と 4'-アミノアセトフェノンとをテトラヒドロフラン (THF) 中で縮合して、N-(4'-アセチルフェニル)-2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオンアミドの 2 つの水酸基をイソプロピリデンケタール基で保護した化合物を得た。このアミドをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、ナトリウムメトキシ存在下 THF 中でエチルヘプタフルオロブチレートと反応させ、次いで塩酸酸性

としてイソプロピリデンケタール基を除去して、アルドール縮合生成物である N-{4'-(3"-ヘプタフルオロプロピル-1", 3"-プロパンジオニル)フェニル}-2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオンアミドを得た。こうして得た生成物中の 2 つの水酸基に、上記文献記載の手順に準拠しアクリロニトリル各 1 分子を付加させ、次いで末端のニトリル基を上記文献記載の方法でカルボキシル基に変換して、2 つの末端カルボキシル基と $\beta\text{-ジケトン基}$ を有するフォーカルポイント構成単位 (以下 $\beta\text{-DKF}$ と略) を合成した。

【0054】 $[\text{親水性デンドリマー配位子の合成}]$ 前述の Newkome 著の文献に記載の方法に準拠して、トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンとアクリロニトリルを原料としてトリス [(2-シアノエチル) オキシメチル] アミノメタン (以下 TCN と略) を合成した。更に上記アミド合成反応に準拠して TCN を $\beta\text{-DKF}$ と反応させ、 $\beta\text{-ジケトン基}$ をフォーカルポイントに有するデンドリマー骨格 (以下 $\beta\text{-DKF-CN}_n$ と略) を合成した。

【0055】 $[\text{親水性ランタノイド陽イオン錯体の合成}]$ $\beta\text{-DKF-CN}_n$ をメタノール水溶液に溶解し、強塩基型 (OH^-) とした DAIAION SA10A (三菱化学 (株) 製、強塩基性イオン交換樹脂) で処理して、相当する $\beta\text{-ジケトネート陰イオン}$ に変換し、テルビウム (III) 及びユウロビウム (III) の塩化物 (水和物) を加熱して得た無水塩 (1/3 倍モル) を加え、 $\beta\text{-ジケトネート基}$ を有する親水性デンドリマーを配位子とする 3 価ランタノイド陽イオン (以下 Ln^{3+} と略) 錯体 (以下 Ln-D と略) の水溶液を得た。そして、イオン交換樹脂を濾別し水溶液を濃縮して錯体を単離した。元素分析、及び熱重量分析の結果より、錯体中のランタノイドの含有量は、いずれも理論値の 1 重量% 以内で一致した。

【0056】実施例 1、及び実施例 2

上記錯体 Ln-D (実施例 1 は $\text{Ln}=\text{Tb}$ 、実施例 2 は $\text{Ln}=\text{Eu}$) とテトラエトキシシラン (TEOS) を配合し、0.5 重量% の濃塩酸を含む 80% エタノール水溶液中に溶解 (Ln-D と TEOS の総量は 30 重量% 濃度) し、窒素雰囲気にて 50℃ で 1 時間時間熟成後、市販のアモルファスシリコン太陽電池の受光面上に塗布した。但し、 Ln-D と TEOS の仕込み配合比は、 $\text{Ln-D}/\text{TEOS}=4.48$ (モル/モル) とした。この仕込み比は、TEOS が完全に SiO_2 に変換されかつ全ての有機物が焼失し、 Ln^{3+} が SiO_2 マトリックス中に分散していると仮定した場合の Ln^{3+} の含量が 0.2 体積% となることに相当する (ここで Tb^{3+} と Eu^{3+} のイオン半径はそれぞれ 1.063 Å 及び 1.087 Å、 SiO_2 の密度は石英の値として 2.65 をそれぞれ使用した)。変更し窒素雰囲気にて 50℃ で 8 時間水平に静置し、次いで残留溶媒を減圧下 50℃ で 24 時

間かけて除去して、ランタノイド陽イオンを分散したガラス層（波長変換層）を有するアモルファスシリコン太陽電池を得た。なお、表1に、設けられた該波長変換層の平均厚さも記載した。

【0057】【ポリベンジルエーテルデンドリマー配位子の合成】市販の3, 5-ジヒドロキシ安息香酸を、エタノール中、触媒量の硫酸と共に約2日間加熱還流し、生成する水を逐次除くことによりエチル3, 5-ジヒドロキシベンゾエート（以下EDHBと略）を得た。EDHBは、塩化メチレンからの再結晶により純度99%以上となるまで精製した。次いで、Hawker, C. J. et al.; J. Am. Chem. Soc., 112巻, 7638頁（1990）に記載の方法に従い得た第1世代及び第3世代のデンドリティックベンジルブロマイド（それぞれ[G-1]-Br及び[G-3]-Brと略）を、同文献記載の無水炭酸カリウムと18-クラウン-6エーテルを使用するエーテル化反応により上記EDHBと縮合して、フォーカルポイントにエチルエステル基を有する第2世代及び第4世代のデンドリマー（それぞれ[G-2]-COOEt [G-4]-COOEtと略）を得た。これらは、¹H及び¹³C-NMRスペクトルにおいてエチルエステルに帰属されるシグナルが見られたこと、及びFT-IRスペクトルにて1720 cm⁻¹付近にエステルのカルボニル基に帰属される吸収が見られたことからその生成を確認した。これをテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、10倍当量の水酸化カリウムを含む30重量%水溶液を加えた。次いで反応液が均一となる最小量のメタノールを加え、6時間加熱還流した。薄層クロマトグラフィ（TLC）で反応終了確認後、使用した水酸化カリウムに対し過剰当量の酢酸を含む水溶液中に、氷冷下攪拌しながら滴下した。得られた固体析出物を塩化メチレンで抽出し、水洗後乾燥・濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製した。こうして得た生成物には、¹H及び¹³C-NMRスペクトルにおいてエトキシ基に帰属されるシグナルが見られなかったこと、及びFT-IRスペクトルにて1700 cm⁻¹付近のカルボニル基に帰属される吸収とカルボキシル基に帰属されるO-H伸縮振動が見られたことから、原料のエチルエステル基は完全に加水分解を受け、カルボキシル基に変換されたものと結論した（この第2世代及び第4世代のデンドリマーカルボン酸を、以下それぞれ[G-2]-COOH及び[G-4]-COOHと称する）。

【0058】【Tb³⁺のポリベンジルエーテルデンドリマー錯体の合成】上記の[G-2]-COOH及び[G-4]-COOH（各3当量）とテルビウム酢酸塩（無水物）Tb³⁺（CH₃COO⁻）（1当量）をクロロベンゼン中攪拌しながら1時間加熱還流させた後、約半分量の溶媒を留去した。留去した溶媒と同量の新しいクロロベンゼンを加え30分還流した後、約半分量を留去す

る操作をもう一度繰り返した。最後に、溶媒を真空減圧下で完全に除去した後、12時間真空乾燥し薄褐色ガラス状固体を得た。これらの生成物は、FT-IRスペクトルにおいて、1700 cm⁻¹付近のカルボン酸のカルボニル基に帰属される吸収と、同じくカルボキシル基に帰属されるO-H伸縮振動とを与えず、また、元素分析値（酸化物Tb, O, として計算した灰分を含む）が誤差1%以内で計算値と一致したことから、原料のテルビウム酢酸塩のアセチル基は完全にデンドリマーカルボン酸で置換され、目的とする錯体に変換されたものと結論した（以下、それぞれ[G-2], -Tb及び[G-4], -Tbと略）。

【0059】実施例3、及び実施例4

前述により得られた[G-2], -Tb（実施例3）及び[G-4], -Tb（実施例4）を2ミリモル/Lの濃度でTHFに溶解し、それぞれ実施例1及び2と同様にアモルファスシリコン太陽電池上に窒素雰囲気下50℃で塗布し、減圧下50℃で24時間乾燥して、Tb³⁺のポリベンジルエーテルデンドリマー錯体層（波長変換層）を有するアモルファスシリコン太陽電池を得た。なお、表1に、該波長変換層の平均厚さ、及び各実施例の波長変換層中の理論Tb³⁺含有量（体積%）も記載した。但し、Tb³⁺のイオン半径は1.063 Å、ポリベンジルエーテルデンドリマーの密度は1.05（ベンジルアルコールの値）とした。

【0060】比較例1

実施例1において、Ln-D（但しLn=Tb）の代わりに同モルのテルビウム酢酸塩（無水物）Tb³⁺（CH₃COO⁻）を使用して同様の操作を行い、波長変換層を有するアモルファスシリコン基板を作成した。

【0061】比較例2

分子量210.2である3, 4-ジエトキシ安息香酸（アルドリッチ社製、以下、DEAと略）を上記したTb³⁺のポリベンジルエーテルデンドリマー錯体の合成手順におけるデンドリマーカルボン酸の代わりに用いて相当するTb³⁺錯体を得た（以下、DEA, -Tbと略）。これを上記実施例3の[G-2], -Tbの代わりに用いて同様の操作を行い、波長変換層を有するアモルファスシリコン太陽電池を作成した。

【0062】【評価】

①ランタノイド陽イオンの分散状態

上記実施例及び比較例において、アモルファスシリコン基板の代わりに市販の電子顕微鏡用銅メッシュをスピニングコート上に固定し同様の操作を行い、該同メッシュに波長変換層を塗布した。次いで、日立製作所（株）製透過型電子顕微鏡H-9000NA（加速電圧300 kV）を用いて、こうして得た同メッシュ上の波長変換層中のランタノイド陽イオンの分散状態を観察した。そして、こうして観察される任意の2つの該陽イオンの粒子中心間距離が7 Å以上である場合には「凝集なし」と、

該中心間距離が7 Å未満である場合には観察された最小の値を、それぞれ表1に記載した。

②光電変換性能

上記実施例及び比較例の波長変換層を有するアモルファスシリコン太陽電池について、キセノンランプ（波長：300～1000 nm）を同一条件で照射した場合の電

圧1 Vにおける電流値を測定し、該波長変換層を設けないアモルファスシリコン太陽電池の測定値で除した相対出力を表1にまとめた。

【0063】

【表1】

表-1

実験番号	Ln ³⁺	波長変換層 の厚さ[μm]	相対出力	理論Ln含有量 [体積%]	分散状態
実施例1	Tb ³⁺	1.5	1.5	0.2	凝集なし
" 2	Eu ³⁺	1.5	1.3	"	同上
" 3	Tb ³⁺	6.0	2.2	0.04	同上
" 4	"	2.5	7.4	0.01	同上
比較例1	Tb ³⁺	1.5	1.0	0.2	" (3 Å以下)
" 2	"	2.0	1.0	0.15	約4 Å

³⁺：凝集塊多く、凝集塊内でのTb³⁺陽イオン中心間距離の測定は極めて困難であったので、おおよその値を記載した。

³⁺：配位子である3, 4-ジエトキシ安息香酸の密度は1として計算した。

【0064】

【発明の効果】本発明の光電変換素子は、互いに凝集することなく分散した該ランタノイド陽イオンを含有する波長変換層を有する。そして、該陽イオンの蛍光能によ

り特に紫外光のエネルギーを利用できるため、著しく増強された光電変換能を示し、例えば、太陽電池、電子写真感光体等の形態で使用され、その実用価値は極めて大である。